

低温形成 ZnO 薄膜の Al と V の共添加による低抵抗化と透明化

著者	立山 千聡
雑誌名	東北大学電通談話会記録
巻	88
号	1
ページ	202-203
発行年	2019-07
URL	http://hdl.handle.net/10097/00126613

修士学位論文要約（平成31年 3 月）

低温形成 ZnO 薄膜の Al と V の共添加による低抵抗化と透明化

立山 千聡

指導教員：鷲尾 勝由， 研究指導教員：川島 知之

Deposition of Transparent Conductive ZnO Thin Films by Al and V Co-Doping at Low Temperature

Chisato TATEYAMA

Supervisor: Katsuyoshi WASHIO, Research Advisor: Tomoyuki KAWASHIMA

Electrical and optical properties of aluminum (Al) and vanadium (V) co-doped ZnO (AVZO) films deposited at low temperature were investigated. The AVZO film exhibited a lower resistivity compared with Al-doped ZnO (AZO) and V-doped ZnO (VZO) films when deposition was carried out at room-temperature (RT). Average optical transmittance at a wavelength between 450 and 800 nm increased by Al co-doping into the VZO film at 150°C deposition. This phenomenon was attributed to compensation of zinc vacancies in a deep level by Al incorporation. However, transmittance of the AVZO film was quite low at RT deposition because V doping promoted formation of oxygen vacancies in a deep level. Transmittance of AVZO films improved by introduction of O₂ gas into sputtering gas with low resistivity.

1. はじめに

酸化亜鉛 (ZnO) は可視光に対して高い透明性を有し不純物の添加により低い抵抗率を示すことから、透明導電薄膜としての応用が期待されている。フレキシブルデバイス用途に適した柔軟性の高いポリマーフィルム基板上における ZnO 形成が近年期待されており、ガラス転移温度や融点以下での低温堆積が求められる。バナジウム (V) を添加した ZnO (VZO) 薄膜は V により生成された格子間亜鉛 (Zn_i) がキャリアを生成することで低温堆積において低抵抗化するが、一方で V は同時に深い準位にある酸素欠損 (V_o) も生成するため光透過率は低下する¹⁾。アルミニウム (Al) を添加した ZnO (AZO) 薄膜は Zn サイトに置換型固溶した Al がキャリアを生成し低抵抗化する。低温堆積時には Al の活性化率が低くキャリアを供給できないが²⁾、Al 添加によって結晶性を大きく崩すことがないため高光透過率が維持される³⁾。本研究では、低温堆積でも低い抵抗率をもつ VZO 薄膜と高い光透過率をもつ AZO 薄膜の特徴が相補的に反映されることを期待し、Al と V を共添加した ZnO (AVZO) 薄膜の諸特性変化について検討した。

2. Al と V の共添加の効果

RF マグネトロンスパッタ法で石英基板上に 500 nm 厚の AVZO 薄膜を 150°C の温度で堆積した。AVZO 薄膜の抵抗率、キャリア密度、移動度の V および Al 添加量 (N_V および N_{Al}) 依存性を図 1 に示した。AVZO 薄膜 ($N_{Al} = 0.6$ at.%) の抵抗率、キャリア密度

および移動度は $N_V \geq 1$ at.% で VZO 薄膜と同様の傾向を示し、Al 置換によるキャリアの生成は確認できなかった

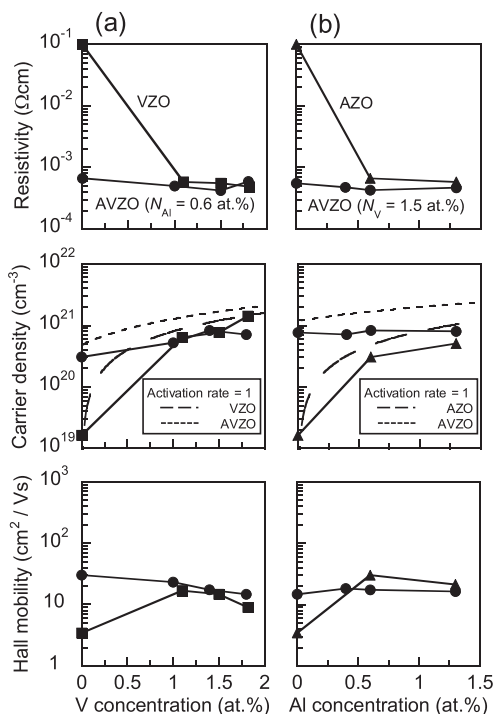


図 1 AVZO 薄膜の抵抗率、キャリア密度、移動度の (a) V および (b) Al 添加量依存性。

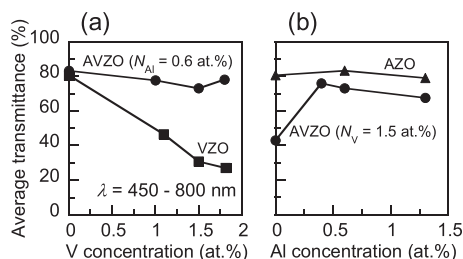


図 2 AVZO 薄膜の平均光透過率の (a) V および (b) Al 添加量依存性。

表 1 AVZO 薄膜の抵抗率および平均光透過率の堆積温度による比較。

Films	Resistivity (mΩcm)		Transmittance (%)	
	150°C	RT	150°C	RT
AZO	0.67	1.2	83	38
VZO	0.57	1.1	41	2
AVZO	0.42	0.74	73	7

た。一方、AVZO 薄膜 ($N_V = 1.5$ at.%) の抵抗率は $N_{Al} \geq 0.6$ at.% で AZO 薄膜に比べおよそ 0.7 倍の値を示し、このときキャリア密度は AZO 薄膜よりも高く、移動度は AZO 薄膜以下であり、V 添加によるキャリア生成の方が高効率であることが確認された。つまり、AVZO 薄膜は V 添加による Zn_i の生成が支配的となり、高キャリア密度が生成されたことで低抵抗化したと考える。

AVZO 薄膜の波長 450 – 800 nm における平均光透過率の N_V および N_{Al} 依存性を図 2 に示した。 N_V の増加に伴い VZO 薄膜の透過率は大きく低下したのに対し、AVZO 薄膜 ($N_{Al} = 0.6$ at.%) の透過率の低下は Al 共添加により抑制された。また N_{Al} の増加に伴い AZO 薄膜の透過率はほとんど変化しなかったのに対し、AVZO 薄膜 ($N_V = 1.5$ at.%) の透過率は $N_{Al} \leq 0.4$ at.% で 30 ポイント上昇した。Al 共添加による透過率の向上は Al が亜鉛欠損 (V_{Zn}) を補償した結果だと考える。

室温堆積 AZO ($N_{Al} = 0.6$ at.%)、VZO ($N_V = 1.5$ at.%) および AVZO ($N_{Al} = 0.6$, $N_V = 1.5$ at.%) 薄膜の抵抗率と平均光透過率の値を表 1 に示した。150°C 堆積の場合に比べ全ての条件で薄膜の抵抗率は増加し、透過率は低下した。室温堆積の場合、AVZO 薄膜の抵抗率はその他の薄膜に比べ低く V 共添加の効果が維持されたが、透過率は著しく低下し Al 共添加の効果を十分に発現するには至らなかった。

3. 室温堆積におけるスパッタガスへの酸素混合

室温堆積 AZO ($N_{Al} = 2.0$ at.%)、VZO ($N_V = 2.0$ at.%) および AVZO ($N_{Al} = 0.6$, $N_V = 1.5$ at.%) 薄膜の

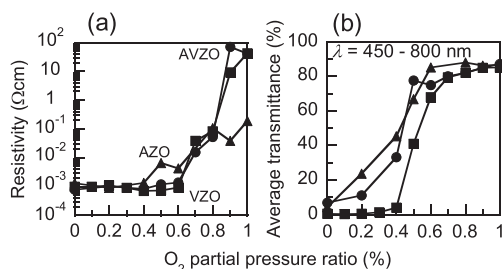


図 3 AVZO 薄膜の (a) 抵抗率および (b) 平均光透過率の酸素分圧比依存性。

抵抗率と平均光透過率の酸素分圧比 (α_{O_2}) 依存性を図 3 に示した。1 mΩcm 程度の低抵抗率を維持できる最大の α_{O_2} はそれぞれ、AZO 薄膜で 0.4%、VZO および AVZO 薄膜で 0.6% であり、それ以上の α_{O_2} ではいずれの薄膜も抵抗率は増加した。AZO 薄膜の透過率は α_{O_2} の増加に伴い増加し、抵抗率が増加した $\alpha_{O_2} \geq 0.6\%$ で 85% 程度に飽和した。 $\alpha_{O_2} \leq 0.6\%$ において、V 添加によって低下した透過率は Al 共添加により改善された。結果として、80% 以上の高透過率となるのが、VZO 薄膜では抵抗率が増大した $\alpha_{O_2} = 0.7\%$ に対して、AVZO 薄膜では低抵抗率を維持した $\alpha_{O_2} = 0.5\%$ であった。これは、 $\alpha_{O_2} = 0\%$ において薄膜中に含まれる欠陥の量がそれぞれ $AZO < VZO \approx AVZO$ (V_o , Zn_i) そして、 $AZO < AVZO < VZO$ (V_{Zn}) であり、さらに α_{O_2} の増加に伴い薄膜中のこれらの欠陥は V_o 、 Zn_i そして、 V_{Zn} といった順に減少するためだと考える。以上、AVZO 薄膜のみが低抵抗率と高光透過率を両立するものとなった。

4. まとめ

低温堆積 ZnO 薄膜の Al と V の共添加による低抵抗化と透明化を検討した。150°C 堆積では V 共添加で低抵抗を実現しつつ Al 共添加で光透過率の改善を確認したが、室温堆積では Al 共添加による光透過率改善の効果が不十分であった。そこで室温堆積においてスパッタガスへの酸素混合を検討した結果、AVZO 薄膜は低抵抗を維持しつつ光透過率が改善された。これは、V 共添加でドナー型の Zn_i を多量に生成しつつ、Al 共添加や酸素混合で光の吸収源となる V_{Zn} や V_o を選択的に補償した結果であると考えた。

文献

- 1) T. Kawashima, D. Abe, and K. Washio, Mat. Sci. Semicond. Proc., **70** (2017) 213.
- 2) W. Tang and D. C. Cameron, Thin Solid Films, **238** (1994) 83.
- 3) K. H. Kim, K. C. Park, and D. Y. Ma, J. Appl. Phys., **81** (1997) 7764.